

УДК 669.295:621.785

В.С.ТРУШ, канд. техн. наук, Львів, Україна

ДЕЯКІ АСПЕКТИ ВИБОРУ ПАРАМЕТРІВ ОБРОБКИ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ ЗА ТЕРМОДИFUЗІЙНОГО НАСИЧЕННЯ З КИСНЕВМІСНОГО ГАЗОВОГО СЕРЕДОВИЩА

У статті теоретично та методологічно обґрунтовано вибір параметрів (температура, тривалість обробки, парціальний тиск кисню) термодифузійного насичення титанових сплавів з кисневмісного газового середовища для забезпечення формування поверхневих дифузійно-зміцнених шарів без наявності поверхневих плівок.

Ключові слова: обробка титанових сплавів

В статье теоретически и методологически обоснован выбор параметров (температура, продолжительность обработки, парциальное давление кислорода) термодиффузионного насыщения титановых сплавов с кислородсодержащей газовой среды для обеспечения формирования поверхностных диффузионно-упрочненных слоев без наличия поверхностных пленок.

Ключевые слова: обработка титановых сплавов

Theoretically and methodologically the choice of parameters is substantiated (temperature, duration of the treatment, the partial pressure of oxygen) of thermodiffusion saturation of titanium alloys with an oxygen-containing gaseous medium for the formation of diffusion-hardened surface layers without the presence of surface films are presented in this paper.

Keywords: titanium alloys

Вступ. Розвиток сучасної науки і техніки потребує конструкційних матеріалів з високими фізико-механічними властивостями: питомою міцністю, корозійною стійкістю в агресивних середовищах тощо [1-2]. Титан і сплави на його основі задовольняють вище переліченим вимогам, а Україна є однією з небагатьох країн світу з розвиненим авіакосмічним комплексом – основним споживачем титанових сплавів [3].

Освоєння нових технологій виготовлення й обробки (термічна та хіміко-термічна обробки, зварювання тощо) виробів із титанових сплавів через високу їх хімічну активність до елементів втілення (O, N, C) неминуче зіштовхується із проблемою газонасичення поверхневого шару металу (твердорозчинного зміцнення домішками втілення) й прогнозування його впливу на експлуатаційні властивості виробів [8-9].

В основі запропонованого способу лежать раніше встановлені дані про підвищення межі витривалості титанових сплавів [9, 10] при певному співвідношенні параметрів: відносної зміцнення поверхні до і товщини зміцненої зони / поверхневих шарів, сформованих при дифузійному насиченні домішками впровадження з контрольованого газового середовища.

У зв'язку з цим, виникає необхідність формування газонасичених шарів з різним співвідношенням параметрів «поверхнева твердість / глибина газонасиченої (зміцненої) зони» для визначення їх оптимального співвідношення (рис. 1).

Цього можна досягнути за рахунок відповідної зміни температурно-часових та газодинамічних параметрів технологічного середовища під час термодифузійного насичення елементами втілення.

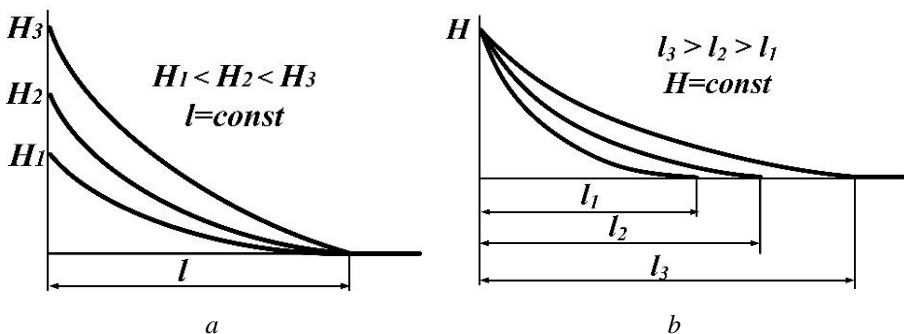


Рисунок 1 – Формування газонасичених (зміцнених) шарів з різним співвідношенням параметрів «поверхнева твердість H / глибина газонасиченої (зміцненої) зони l »: a – різна поверхнева твердість при $l = \text{const}$, b – різна глибина зміцненої зони при $H = \text{const}$.

Тому для оптимізації проведення експериментів та визначення діапазону параметрів хіміко-термічної обробки у роботі було **поставлено мету** - провести теоретичне та методологічне обґрунтування вибору параметрів обробки титанових сплавів за термодифузійного насичення з кисневмісного газового середовища.

Результати досліджень. *Вибір температурного діапазону досліджень.* Верхня границя діапазону температур термодифузійного насичення обмежена $T = 800^\circ\text{C}$ – температурою формування вихідної структури титанових сплавів. Нижня границя – $T = 650^\circ\text{C}$ зумовлена суттєвим зменшенням активності взаємодії за нижчих температур і неможливістю формування газонасичених шарів за реальні проміжки часу. Таким чином температурний діапазон термодифузійного насичення складає $650^\circ\text{C} \leq T \leq 750^\circ\text{C}$.

Вибір параметрів газового середовища.

Необхідна умова твердорозчинного зміцнення – відсутність поверхневих плівок, навіть тонких. Відомо, що в обраному температурному діапазоні $650^\circ\text{C} \leq T \leq 750^\circ\text{C}$ основним насичуючим елементом є кисень [11, 12].

Для термодинамічного аналізу розглянемо зміни характеристичних функцій стану системи зі зміною температури та парціального тиску газових

складових (O_2 , N_2). Для цього були використані табличні значення термодинамічних параметрів [11] та наступні відомі залежності:

$$\Delta G_T = \Delta H^\circ_T - T \cdot \Delta S^\circ_T + RT \cdot \ln(1/p_A) = \Delta G^\circ_T + RT \cdot \ln(1/p_A),$$

де ΔH°_T - зміна ентальпії досліджуваної системи в результаті реакції за температури T в нормальних умовах, Дж/моль, T - температура, К, ΔS°_T - зміна ентропії системи за температури T в нормальних умовах, Дж/(моль×К); R – універсальна газова стала, $R = 8,314$ Дж/(моль×К); p_A – парціальний тиск компонент у насичуючому середовищі, атм.

Згідно термодинамічних розрахунків за всіх умов взаємодії утворення твердого розчину кисню в α -титані є більш енергетично вигідним, ніж оксидування (рис. 2).

За достатньої кількості кисню миттєво утворюється оксидна плівка і подальший процес контролюється дифузією реагентів крізь оксид.

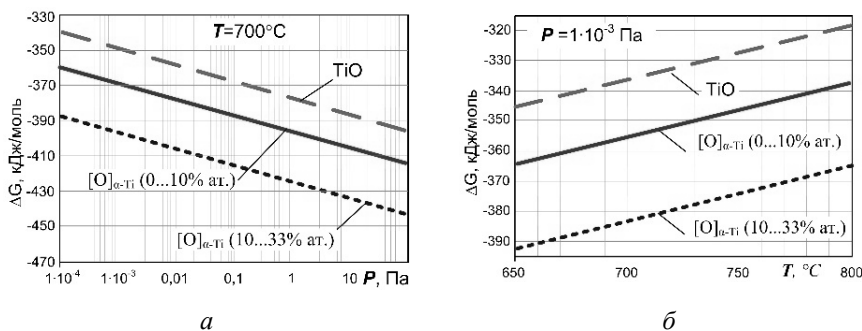


Рисунок 2 – Зміна енергії Гібса при утворенні твердих розчинів кисню в α -титані та оксиду TiO при $T = 700^\circ\text{C}$ в залежності від тиску кисню (а) та від температури (б) при тиску розрідженого повітря $P = 10^{-3}$ Па

Якщо швидкість відведення кисню від поверхні перевищуватиме швидкість його підведення з газового середовища, оксидна плівка не утворюватиметься зовсім, або вона буде розсмоктуватися. Щоби змістити процес взаємодії в бік розчинення кисню в металі з утворенням твердого розчину, слід зменшити його парціальний тиск у газовому середовищі. На користь цього свідчать і експериментальні дані про розсмоктування оксидних плівок у високому вакуумі [13]. Тому, згідно з метою – регламентованим твердорозчинним зміцненням поверхневих шарів титанових сплавів, застосовуватимемо газове середовище з низьким парціальним тиском кисню. Розчинність (рівноважна концентрація) кисню в титані за умов контакту з газовим середовищем залежить від температури та парціального тиску кисню (рис. 3).

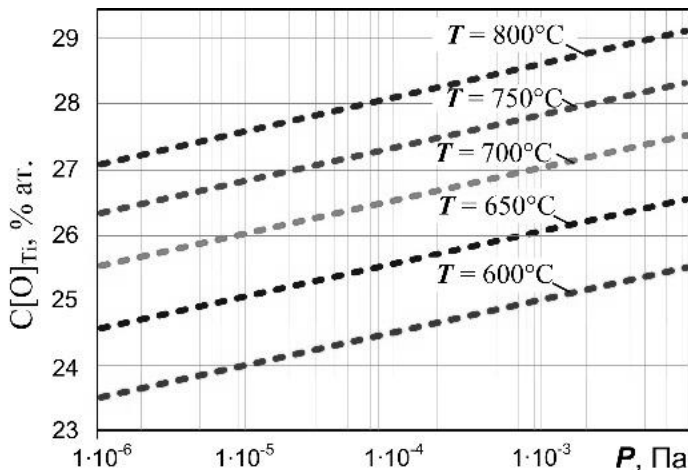


Рисунок 3. – Розчинність кисню в титані – рівноважна концентрація.

Таким чином, концентрацію дифузанта (кисню) у поверхневому шарі металу можна змінювати як за рахунок зміни його парціального тиску у середовищі, так і шляхом зміни температури. Останнє більш ефективне. Відомо, також, що за парціального тиску кисню, більшого за $6 \cdot 10^{-2}$ Па, на титанових сплавах ще утворюються оксидні плівки, наявність яких на промислових виробках не допускається [11]. Тому вибираємо верхню границю тиску кисню $P_{O_2} = 1 \cdot 10^{-2}$ Па. Нижню границю парціального тиску кисню вибираємо з міркувань збереження достатньої активності газового середовища. За парціальних тисків кисню нижчих $P_{O_2} \leq 6 \cdot 10^{-4}$ Па процес газонасичення сповільнюється.

Таким чином, діапазон парціального тиску кисню, в якому будуть проводитись дослідження, становитиме $1 \cdot 10^{-2} \geq P_{O_2} \geq 6 \cdot 10^{-4}$ Па. Таких параметрів газового середовища можна досягти, використовуючи системи відкачування з дифузійними паромасляними насосами або застосовуючи інертний газ (аргон) високого ступеня очищення, що пов'язано з технічними труднощами. Ураховуючи, що вміст кисню в нормальній повітряній атмосфері становить 20%, необхідне розрідження у вакуумній печі повинно змінюватися у межах $5 \cdot 10^{-2} \geq P \geq 1 \cdot 10^{-3}$ Па.

Вибір тривалості термодифузійного насичення. У рамках фізико-математичної моделі оксидування, з використанням дифузійного рівняння Фіка із завданням постійної поверхневої концентрації кисню на межі метал / газ та коефіцієнтом дифузії кисню D в α -титані [11] розраховано за формулою $l \approx \sqrt{D \cdot t}$ глибину (l) проникнення кисню при різних температурах в залежності від тривалості (t) експозиції (рис. 4).

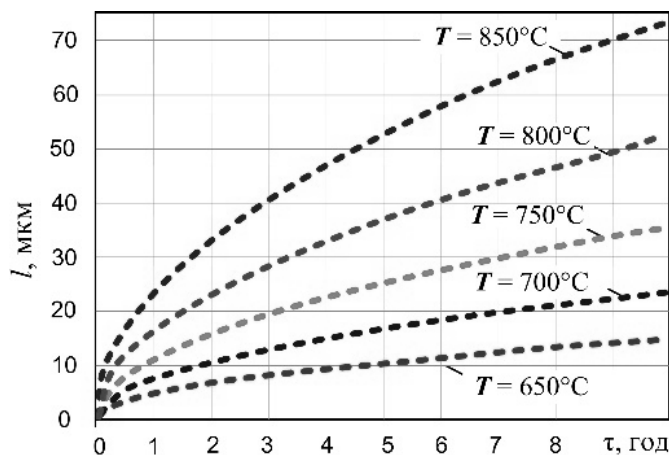
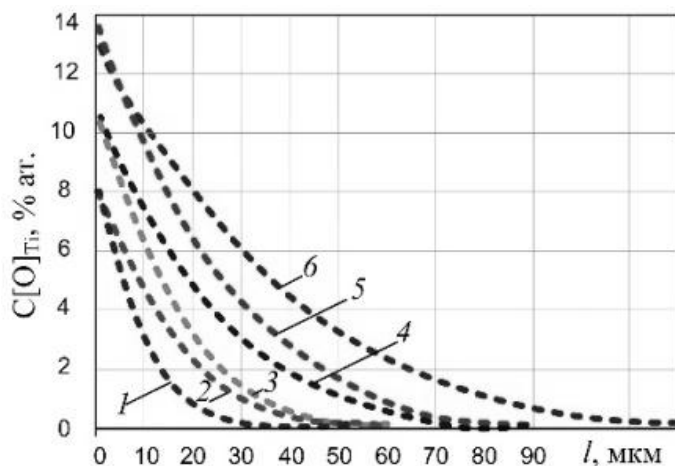


Рисунок 4 – Залежність розміру дифузійної зони від температури та тривалості насичення.



1 – $T = 650^\circ\text{C}$, $P = 0,13$ Па; 2 – $T = 700^\circ\text{C}$, $P = 0,013$ Па;
 3 – $T = 700^\circ\text{C}$, $P = 0,13$ Па; 4 – $T = 750^\circ\text{C}$, $P = 0,013$ Па;
 5 – $T = 750^\circ\text{C}$, $P = 0,13$ Па; 6 – $T = 800^\circ\text{C}$, $P = 0,013$ Па.

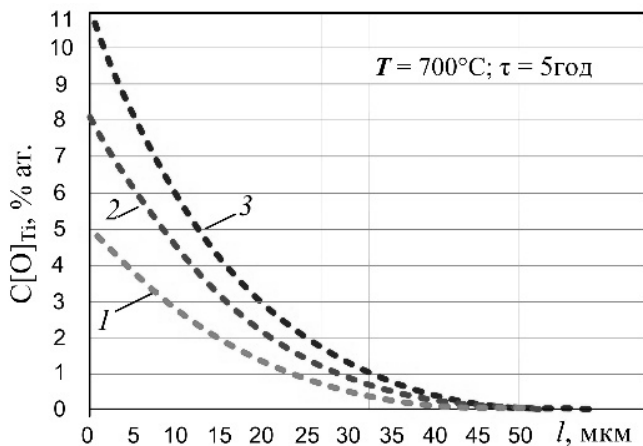
Рисунок 5 – Розподіл концентрації кисню в титанових сплавах у залежності від параметрів середовища.

Згідно попередніх результатів, отриманих на плоских зразках за умов малоциклового чистого згину, глибина зміцненого (газонасиченого) шару для забезпечення максимального рівня довговічності становить $l \leq 30$ мкм. Тому тривалість термодифузійного насичення обмежуємо 5...7 год, що відповідає параметрам вакуумної термообробки виробів з титанових сплавів у авіаційній промисловості [14].

Вибір температурно-часових та газодинамічних параметрів термодифузійного насичення. На рис. 5 та 6 наведено приклади визначення параметрів хіміко-термічної обробки при сталому часі для регламентованого газонасичення поверхневого шару металу. Розрахунки ґрунтуються на розроблених раніше підходах до опису газонасичення α -титанових сплавів з розрідженого газового середовища [14].

З наведених результатів видно, що в обраному температурно-часовому, та газодинамічному діапазонах можна реалізувати закладену в основу проекту ідею цілеспрямованого формування газонасичених (твердорозчинне зміцнення) шарів. Отримання зміцнених (газонасичених) шарів з однаковою поверхневою твердістю, але різної глибини може бути реалізоване за рахунок відповідної зміни температури та тиску газового середовища - збільшення температури + зменшення тиску та навпаки – (рис. 5).

Отримання різної поверхневої твердості за однакової глибини зміцненої зони може бути реалізоване за рахунок зміни тиску газового середовища при постійній температурі (рис. 6). Зміною всіх трьох параметрів: тиск, температуру, тривалість насичення, - можна формувати газонасичені (зміцнені) шари з різним співвідношенням параметрів «твердість / глибина».



1 – $P = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$; 2 – $P = 0,013 \text{ Па}$; 3 – $P = 0,13 \text{ Па}$.

Рисунок 6 – Розподіл концентрації кисню в титанових сплавах у залежності від параметрів середовища.

Аналогічні підходи можна застосувати і при формуванні регламентованих зміцнених шарів за насичення з азотовмісного і вуглецевмісного газових середовищ.

Висновки. Проведено теоретичне та методологічне обґрунтування схем та режимів поверхневого зміцнення титанових сплавів за умов термодифузійного насичення з газового середовища. Показано, що різна поверхнева мікротвердість за однакової глибини зміцненої зони формується за рахунок зміни тиску газового середовища при постійній температурі. Також показано, що зміною всіх трьох параметрів обробки: тиск, температуру, тривалість насичення, - можна формувати газонасичені (зміцнені) шари з різним співвідношенням параметрів «твердість / глибина».

Перспективи подальшого розвитку даного напрямку. Результати, які висвітлено у даній роботі можуть бути використані для розробки схем та режимів хіміко-термічної обробки титанових сплавів у контрольованих кисневмісних, азотовмісних або вуглецевмісних газових середовищ для формування поверхневих зміцнених шарів з різним співвідношенням параметрів «твердість / глибина» з метою підвищення експлуатаційних характеристик виробів авіаційної техніки, машинобудування, хімічної промисловості та медицини.

Список використаних джерел: 1. *Moiseyev V.N.* Titanium Alloys. Russian aircraft and aerospace applications / London-New York-Singapore.: Taylor & Francis Group, 2006. – 207 p. 2. *Fujii Hideki, Takahashi Kazuhiro, Yamashita Yoshito* Application of titanium and its alloys for automobile parts. Nippon Steel Technical Report. – 2003. – No 88. – P. 70–75. 3. *Патон Б.Є., Шнак А.П., Івасишин О.М.* Основні напрямки наукових досліджень з титанової проблематики в Україні / // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2006. – №3. – С. 5-17. 4. *Ільїн А.А., Колачёв Б.А., Полькин И.С.* Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: справочник / – М.: ВИЛС–МАТИ, 2009. – 520 с. 5. *Корнилов И.И., Глазова В.В.* Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом. – М.: Наука, 1967. – 254 с. 6. *Sha W., Malinov S.* Titanium alloys: modeling of microstructure, properties and applications / – Woodhead Publishing Limited, 2009. – 569 p. 7. *Gerd Lutjering, James C. Williams.* 2nd edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007, 438 p. 8. *Труш. В. С., Пічугін А. Т. Лук'яненко, О. Г.* Підвищення ресурсу виробів з титанових сплавів регламентованим твердорозчинним зміцненням поверхневих шарів металу / // Теорія і практика металургії. – 2010. – Том 78-79. – № 5-6. – С. 31 – 35. 9. *Fedirko V.N., A.G. Luk'yanenko, V.S. Trush* Solid-Solution Hardening of the Surface Layer of Titanium Alloys. Part 1. Effect on Mechanical Properties. Metal Science and Heat Treatment. November 2014, Volume 56, Issue 7, pp 368–373. DOI: 10.1007/s11041-014-9764-3). 10. *Fedirko V M., Pichugin A. T. and others* Evaluation of the serviceability of products made of titanium alloys with gas-saturated layers // Materials Science. 1996. V. 32. No.6. P. 688 – 693. 11. *Фромм, Е. Гебхардт Е.* Газы и углерод в металлах: пер. с нем. В.Т. Бурцева, под ред. Б.В. Линчевского. – М.: Металлургия, 1980. – 711 с. 12. *Колачев Б.А. Садов В.В., Талалаев В.Д. и др.* Вакуумный отжиг титановых конструкций / – М.: Машиностроение, 1991. – 224 с. 13. *Пульцин Н.М., Афонин В.К.* Изменение характеристик поверхностного слоя титановых сплавов под влиянием вакуума и высоких температур. В кн.: Некоторые вопросы изменения свойств титановых сплавов под влиянием условий обработки. – Ленинград, 1971. – С. 17-24. 14. ПИ 1.2.139-80. Вакуумная термообработка деталей и сборочных единиц из деформируемых титановых сплавов. – НИАТ–ВИАМ, 1980. – 16 с. 14. *Максимович Г.Г., Федирко В.Н., и др.* Влияние остаточных газов вакуумной атмосферы на кинетику газонасыщения сплавов титана. Физ.-хим. механика материалов. – 1987. – Т. 23, № 2. – С. 102-106.

Bibliography (transliterated): 1. Moiseyev V.N. Titanium Alloys. Russian aircraft and aerospace applications / London-New York-Singapore.: Taylor & Francis Group, 2006. – 207 p. 2. Fujii Hideki, Takahashi Kazuhiro, Yamashita Yoshito Application of titanium and its alloys for automobile parts. Nippon Steel Technical Report. – 2003. – No 88. – P. 70–75. 3. Paton B.C., Shpak A.P., Ivasishin O.M. Osnovni naprjamki naukovih doslidzhen' z titanovoi problematiki v Ukraïni // Fiz.-him. mehanika materialiv. – 2006. – №3. – С. 5-17. 4. Il'in A.A., Kolachjov B.A., Pol'kin I.S. Titanovyje splavy. Sostav, struktura, svojstva: spravochnik / □ M.: VILS–MATI, 2009. – 520 s. 5. Kornilov I.I. Glazova V.V. Vzaimodejstvie tugoplavkih metallov perekhodnyh grupp s kislorodom. – M.: Nauka, 1967. – 254 s. 6. Sha W., Malinov S. Titanium alloys: modeling of microstructure, properties and applications /– Woodhead Publishing Limited, 2009. – 569 p. 7 Gerd Lutjering, James C. Williams. 2nd edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007, 438 p. 8. Trush. V. S. , Pichugin A. T. Luk'janenko, O. G. Pidvishhennja resursu virobiv z titanovyh splaviv reglamentovanim tverdorozchinnim zmicnennjam poverhnevih shariv metalu // Teorija i praktika metallurgii. – 2010. – Tom 78-79. – № 5-6. – S. 31 – 35. 9. Fedirko V.N., A.G. Luk'yanenko, V.S. Trush Solid-Solution Hardening of the Surface Layer of Titanium Alloys. Part 1. Effect on Mechanical Properties. Metal Science and Heat Treatment. November 2014, Volume 56, Issue 7, pp 368–373. DOI: 10.1007/s11041-014-9764-3). 10. Fedirko V M., Pishugin A. T. and others Evaluation of the serviseability of products made of titanium alloys with gas-saturated lauers // Materials Ssiense. 1996. V. 32. No.6. P. 688 - 693. 11. Fromm, E. Gebhardt E. Gazy i uglerod v metallah: per. s nem. V.T. Burceva, pod red. B.V. Linchevskogo. – M.: Metallurgija, 1980. – 711 s. 12. Kolachev B.A. Sadkov V.V., Talalaev V.D. i dr. Vakuumnyj otzhig titanovyh konstrukcij / – M.: Mashinostroenie, 1991. – 224 s. 13. Pul'cin N.M., Afonin V.K. Izmenenie harakteristik poverhnostnogo sloja titanovyh splavov pod vlijaniem vakuuma i vysokih temperatur. V kn.: Nekotorye voprosy izmenenija svojstv titanovyh splavov pod vlijaniem uslovij obrabotki. – Leningrad, 1971. – S. 17-24. 14. PI 1.2.139-80. Vakuumnaja termoobrabotka detalej i sborochnyh edinic iz deformiruemym titanovyh splavov. – NIAT–VIAM, 1980. – 16 s. 14. Maksimovich G.G., Fedirko V.N., i dr. Vlijanie ostatochnyh gazov vakuumnoj atmosfery na kinetiku gazonasyshhenija splavov titana. Fiz.-him. mehanika materialov. – 1987. – T. 23, № 2. – S. 102-106.